

18.08.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

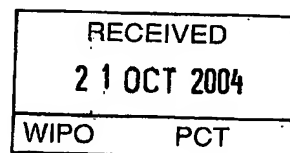
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月22日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-208409  
[ST. 10/C]: [JP2003-208409]

出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

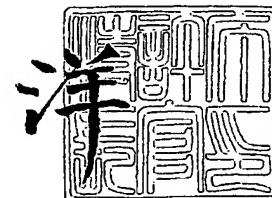


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3085697

【書類名】 特許願

【整理番号】 03-MS-89

【提出日】 平成15年 8月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/74

【発明の名称】 酸窒化物蛍光体

【請求項の数】 22

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目二番 1 号 独立行政法人 物質・材料研究機構内

    【氏名】 広崎 尚登

【特許出願人】

    【識別番号】 301023238

    【氏名又は名称】 独立行政法人 物質・材料研究機構

    【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸窒化物蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $MA_1(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$  (ただし、Mは La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素) で示される JEM 相を主成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

【請求項2】 JEM 相を母体結晶とし、 $M_1$  (ただし、 $M_1$  は Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素) を発光中心としてなることを特徴としている請求項1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項3】 少なくとも La および  $M_1$  の元素 (ただし、 $M_1$  は Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素) を含有することを特徴とする請求項1項ないし2項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項4】 少なくとも Ce を含有することを特徴とする請求項1項ないし3項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項5】 少なくとも Eu を含有することを特徴とする請求項3項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項6】 少なくとも Tb を含有することを特徴とする請求項3項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項7】 少なくとも Ce と Tb を含有することを特徴とする請求項3項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項8】 M、Si、Al、O、N の元素 (ただし、M は La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素) を含有し、組成式  $M_aSi_bAl_cO_dN_e$  (式中、 $a=1$  とする) で示され、

$$b = (6 - z) \times f \dots\dots\dots (i)$$

$$c = (1 + z) \times g \dots\dots\dots (ii)$$

$$d = z \times h \cdots \cdots \cdots (iii)$$

$$e = (10 - z) \times i \cdots \cdots \cdots (iv)$$

$$0.1 \leq z \leq 3 \cdots \cdots \cdots (v)$$

$$0.7 \leq f \leq 1.3 \cdots \cdots \cdots (vi)$$

$$0.7 \leq g \leq 3 \cdots \cdots \cdots (vii)$$

$$0.7 \leq h \leq 3 \cdots \cdots \cdots (viii)$$

$$0.7 \leq i \leq 1.3 \cdots \cdots \cdots (ix) 、$$

以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

【請求項 9】  $f = g = h = i = 1$  であることを特徴とする請求項 8 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 10】  $z = 1$  であることを特徴とする請求項 8 項ないし 9 のいずれか 1 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 11】 M が Ce であることを特徴とする請求項 8 項ないし 10 のいずれか 1 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 12】 M が La と Ce の 2 元素を少なくとも含有することを特徴とする請求項 8 項ないし 10 のいずれか 1 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 13】 M が La と Eu の 2 元素を少なくとも含有することを特徴とする請求項 8 項ないし 10 のいずれか 1 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 14】 M が La と Tb の 2 元素を少なくとも含有することを特徴とする請求項 8 項ないし 10 のいずれか 1 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 15】 M が La、Ce、Tb の 3 元素を少なくとも含有することを特徴とする請求項 8 項、9 項、10 項、12 項、14 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 16】 La と Ce の 2 元素を少なくとも含有し、La と Ce の含有比（組成中の原子の数の比）が  $0.01 \leq \text{Ce}/\text{La} \leq 10$  であることを特徴とする請求項 1 項、2 項、3 項、4 項、7 項、8 項、9 項、10 項、11 項、12 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 17】 La と Eu の 2 元素を少なくとも含有し、La と Eu の含有比（組成中の原子の数の比）が  $0.001 \leq \text{Eu}/\text{La} \leq 1$  であることを

を特徴とする請求項1項、2項、3項、5項、8項、9項、10項、13項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項18】 LaとTbの2元素を少なくとも含有し、LaとTbの含有比（組成中の原子の数の比）が $0.01 \leq Tb/La \leq 10$ であることを特徴とする請求項1項、2項、3項、6項、7項、8項、9項、10項、14項15項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項19】 La、Ce、Tbの3元素を少なくとも含有し、La、Ce、Tbの含有比（組成中の原子の数の比）が $0.01 \leq (Ce+Tb)/La \leq 10$ であることを特徴とする請求項1項、2項、3項、6項、7項、8項、9項、10項、14項、15項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項20】 蛍光スペクトルにおいて、最大発光波長が420nm以上500nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が250nm以上400nm以下であることを特徴とする請求項4項、11項、12項、16項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項21】 蛍光スペクトルにおいて、最大発光波長が480nm以上560nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が200nm以上300nm以下であることを特徴とする請求項6項、7項、14項、15項、18項、19項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項22】 JEM相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、JEM相の含有量が50質量%以上であることを特徴とする請求項1項ないし21項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、JEM相を主体とするシリコン酸窒化物蛍光体に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

蛍光体は、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、陰極線管（CRT）、白色発

光ダイオード (LED) などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある、蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。従って、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下するという問題があり、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体より輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

#### 【0003】

このサイアロン蛍光体の製造方法としては、例えば、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を所定のモル比となるように混合し、1気圧 (0.1 MPa) の窒素中において1700℃の温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造することが従来から行なわれている (例えば、特許文献1参照)。この手法で得られるEuイオンを付活した $\alpha$ サイアロンは、450から500 nmの青色光で励起されて550から600 nmの黄色の光を発する蛍光体となることが報告されている。しかしながら、紫外LEDや紫外線ランプなどの紫外線を励起源とする用途には、400 nm以下の波長で効率よく励起される蛍光体が求められていた。また、黄色だけでなく青や緑色に発光する蛍光体も求められていた。さらに、発光輝度がより高い蛍光体が求められていた。

#### 【0004】

【特許文献1】 特開2002-363554号公報

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の希土類付活サイアロン蛍光体より高い発光輝度を有する酸窒化物蛍光体を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らにおいては、かかる状況の下で、M、Si、Al、O、Nの元素 (

ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素）を含有する蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成領域範囲および結晶相を有するものは、紫外線で励起され高い輝度の発光を有する蛍光体となることを見出した。すなわち、一般式 $MA_1(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ （ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素）で示される組成を有してなるJEM相は、紫外線の照射によって励起され、高い輝度の発光を有する蛍光体となることを見出したものである。

#### 【0007】

JEM相は、Jekabs Grinsらによって希土類金属によって安定化された $\alpha$ -サイアロンを調整するプロセスにおいて生成することが確認された新規な窒素富化物質であって、その詳細は、この出願前すでに学術文献（非特許文献1参照）等に詳しく報告されている。この報告によると、JEM相は、前示一般式で示される組成よりなる結晶相であって、特有な原子配列構造を有する、 $z$ をパラメータとする耐熱性に優れた物質であり、その特徴は、下記表1（前記非特許文献第2003ページに掲載されているTable 3に同じ）に記載されているように特有な空間群と、原子の占めるサイトとその座標とによって特徴づけられる特有な結晶構造、原子配列構造を有してなる物質であると定義される。

#### 【0008】

【非特許文献1】 Jekabs Grins ほか3名 “Journal of Materials Chemistry” 1995年、5巻、11月号、2001～2006ページ

#### 【0009】

【表 1】

	原子	サイト	座標(x)	座標(y)	座標(z)
(1)	La	8d	0.0553	0.0961	0.1824
(2)	Al	4c	0	0.427	0.25
(3)	M(1)	8d	0.434	0.185	0.057
(4)	M(2)	8d	0.27	0.082	0.52
(5)	M(3)	8d	0.293	0.333	0.337
(6)	X(1)	8d	0.344	0.32	0.14
(7)	X(2)	8d	0.383	0.21	0.438
(8)	X(3)	8d	0.34	0.485	0.41
(9)	X(4)	8d	0.11	0.314	0.363
(10)	X(5)	8d	0.119	0.523	0.127

空間群: Space group ; Pbcn

格子定数; a=9.4304 Å、b=9.7689 Å、c=8.9386 Å

【0010】

すなわち、表1によって示されるJEM相は、(1) 特定のPbcn空間群 (Space group)、(2) 格子定数 (a=9.4225、b=9.7561、c=8.9362 Å)、および(3) 特定の原子サイトと原子座標によって特徴づけられる物質であるが、その構成成分とするLnや固溶量zが変化することによって表1中の格子定数は変化するが、(1) Pbcn空間群で示される結晶構造と(3) 原子が占めるサイトとその座標によって与えられる原子位置は変わることはない。表1に記載されているようにこれらの基本的データが与えられれば、当該物質の結晶構造はこれによって一義的に決定され、その結晶構造の有するX線回折強度(X線回折チャート)をこのデータに基づいて計算することができる。そして、測定したX線回折結果と計算した回折データとが一致したときに当該結晶構造が同じものと特定することができる。表1は、その意味でJEM層を特定する上において基準となるもので重要である。この表1に基づく物質の同定方法については、後述実施例1において具体的に述べることとし、ここでは概略的な説明に留める。なお、表1において、サイトの記号は空間群の対称性を示す記号である。座標はx、y、zの格子に対して0から1の値をとる。また、MはSiまたはAlで、XはOまたはNを示している。



## 【0011】

このJEM相自体は、サイアロンの研究過程において確認された経緯からも、耐熱特性についての研究報告が主で、蛍光体として使用することについてはこれまで検討されたことはなかった。JEM相が、紫外線で励起され高い輝度の発光を有する蛍光体として使用し得ることについては、本発明者らにおいて初めて見いだしたものである。そしてこの知見を、本発明者らは、さらに発展させ、鋭意研究した結果、以下(1)～(22)に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で輝度特性に優れた特有な発光現象があることを知見したものである。本発明は、前記した知見に基づく一連の研究の結果なされたものであって、これによって高輝度発光する酸窒化物蛍光体を提供することに成功したものである。すなわち、その構成は、以下のとおりである。

## 【0012】

(1) 一般式 $MA1(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$  (ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)で示されるJEM相を主成分とする酸窒化物蛍光体。

(2) JEM相を母体結晶とし、 $M_1$  (ただし、 $M_1$ はCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)を発光中心とすることを特徴とする前記(1)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(3) 少なくともLaおよび $M_1$ の元素 (ただし、 $M_1$ はCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)を含有することを特徴とする前記(1)項ないし(2)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(4) 少なくともCeを含有することを特徴とする前記(1)項ないし(3)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(5) 少なくともEuを含有することを特徴とする前記(3)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(6) 少なくともTbを含有することを特徴とする前記(3)項に記載の酸

窒化物蛍光体。

(7) 少なくともCeとTbを含有することを特徴とする前記(3)項に記載の酸窒化物蛍光体。

【0013】

(8) M、Si、Al、O、Nの元素(ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)を含有し、組成式 $M_aSi_bAl_cO_dN_e$ (式中、 $a=1$ とする)で示され、

$$b = (6 - z) \times f \dots\dots\dots (i)$$

$$c = (1 + z) \times g \dots\dots\dots (ii)$$

$$d = z \times h \dots\dots\dots (iii)$$

$$e = (10 - z) \times i \dots\dots\dots (iv)$$

$$0.1 \leq z \leq 3 \dots\dots\dots (v)$$

$$0.7 \leq f \leq 1.3 \dots\dots\dots (vi)$$

$$0.7 \leq g \leq 3 \dots\dots\dots (vii)$$

$$0.7 \leq h \leq 3 \dots\dots\dots (viii)$$

$$0.7 \leq i \leq 1.3 \dots\dots\dots (ix) 、$$

以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

(9)  $f = g = h = i = j = 1$ であることを特徴とする前記(8)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(10)  $z = 1$ であることを特徴とする前記(8)項ないし(9)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(11) MがCeであることを特徴とする前記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(12) MがLaとCeの2元素を少なくとも含有することを特徴とする前記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(13) MがLaとEuの2元素を少なくとも含有することを特徴とする前記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(14) MがLaとTbの2元素を少なくとも含有することを特徴とする前

記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(15) MがLa、Ce、Tbの3元素を少なくとも含有することを特徴とする前記(8)項、(9)項、(10)項、(12)項、(14)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(16) LaとCeの2元素を少なくとも含有し、LaとCeの含有比(組成中の原子の数の比)が $0.01 \leq \text{Ce}/\text{La} \leq 10$ であることを特徴とする前記(1)項、(2)項、(3)項、(4)項、(7)項、(8)項、(9)項、(10)項、(11)項、(12)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(17) LaとEuの2元素を少なくとも含有し、LaとEuの含有比(組成中の原子の数の比)が $0.001 \leq \text{Eu}/\text{La} \leq 1$ であることを特徴とする前記(1)項、(2)項、(3)項、(5)項、(8)項、(9)項、(10)項、(13)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(18) LaとTbの2元素を少なくとも含有し、LaとTbの含有比(組成中の原子の数の比)が $0.01 \leq \text{Tb}/\text{La} \leq 10$ であることを特徴とする前記(1)項、(2)項、(3)項、(6)項、(7)項、(8)項、(9)項、(10)項、(14)項、(15)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(19) La、Ce、Tbの3元素を少なくとも含有し、La、Ce、Tbの含有比(組成中の原子の数の比)が $0.01 \leq (\text{Ce} + \text{Tb})/\text{La} \leq 10$ であることを特徴とする前記(1)項、(2)項、(3)項、(6)項、(7)項、(8)項、(9)項、(10)項、(14)項、(15)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(20) 蛍光スペクトルにおいて、最大発光波長が420nm以上500nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が250nm以上400nm以下であることを特徴とする前記(4)項、(11)項、(12)項、(16)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(21) 蛍光スペクトルにおいて、最大発光波長が480nm以上560nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が200nm以上300nm

m以下であることを特徴とする前記(6)項、(6)項、(14)項、(15)項、(18)項、(19)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(22) JEM相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、JEM相の含有量が50質量%以上であることを特徴とする前記(1)項ないし(21)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいて詳しく説明する。

本発明の蛍光体は、一般式 $MA1(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$  (ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)で示されるJEM相を主成分として含んでなるものである。本発明では、蛍光発光の点からは、その酸窒化物蛍光体の構成成分たるJEM相は、高純度で極力多く含むこと、できれば単相から構成されていることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、JEM相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、JEM相の含有量が少なくとも50質量%以上である。

#### 【0015】

JEM相を生成するには、一般式 $MA1(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ におけるMとしてLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素を含んでいることが必要である。なかでも、La、Ce、NdがJEM相を形成する組成範囲が広いので好ましい。

#### 【0016】

JEM相を母体結晶とし、 $M_1$  (ただし、 $M_1$ はCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素の混合物)元素をJEM母体に固溶させることによって、これらの元素が発光中心として働き、蛍光特性を発現する。ただし、母体形成のための元

素と発光中心の元素が同一のことも可能である。CeのJEM相はこれにあたり、発光中心(M<sub>1</sub>)を添加することなくCeのJEM相単独で輝度が高い蛍光体となり得る。

#### 【0017】

LaをJEM相形成のための主元素として用いると輝度の高い蛍光体を得られるので好ましい。この場合、少なくともLaおよびM<sub>1</sub>の元素(ただし、M<sub>1</sub>はCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の混合物)を含有しJEM相を形成する組成が選ばれる。特に、LaのJEM相を母体結晶として、(1)Ceを発光中心とする蛍光体、(2)Euを発光中心とする蛍光体、(3)Tbを発光中心とする蛍光体、(4)CeとTbを含みTbを発光中心とする蛍光体は輝度が高く、組成により様々な色の発光をするので、用途により適宜組み合わせ、選ぶことができる。

#### 【0018】

本発明ではJEM相の結晶構造を持つM(ただしMは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)、Si、Al、O、Nから構成される物質で有れば組成の種類を特に規定しないが、次の組成でJEM相の含有割合が高く、輝度が高い蛍光体を得られる。M、Si、Al、O、Nの元素(ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)から構成され、その組成は組成式M<sub>a</sub>Si<sub>b</sub>Al<sub>c</sub>O<sub>d</sub>N<sub>e</sub>で示される。組成式とはその物質を構成する原子数の比であり、a、b、c、d、eに任意の数をかけた物も同一の組成である。従って、本発明ではa=1となるようにa、b、c、d、eを計算し直したのに対して以下の条件を決める。

#### 【0019】

本発明では、b、c、d、e、fの値は、

$$b = (6 - z) \times f \dots\dots\dots (i)$$

$$c = (1 + z) \times g \dots\dots\dots (ii)$$

$$d = z \times h \dots\dots\dots (iii)$$

$$e = (10 - z) \times i \dots\dots\dots (iv)$$

$$0.1 \leq z \leq 3 \dots\dots\dots (v)$$

$$0.7 \leq f \leq 1.3 \dots\dots\dots (vi)$$

$$0.7 \leq g \leq 3 \dots\dots\dots (vii)$$

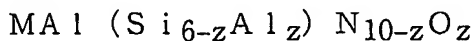
$$0.7 \leq h \leq 3 \dots\dots\dots (viii)$$

$$0.7 \leq i \leq 1.3 \dots\dots\dots (ix)、$$

の条件を全て満たす値から選ばれる。

#### 【0020】

ここに、f、g、h、i、jは、JEMの一般式、



からのずれを表している。a値はM(ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)の含有量であり、蛍光体中に含まれるこれらの元素の総量である。本発明ではa値は1とする。

#### 【0021】

b値はSiの含有量であり、 $b = (6 - z) \times f$

ただし、 $0.1 \leq z \leq 3$ 、 $0.7 \leq f \leq 1.3$ で示される量である。好ましくは $f = 1$ がよい。b値がこの値の範囲外では安定なJEM相が生成しないため発光強度が低下する。

#### 【0022】

c値はAlの含有量であり、 $c = (1 + z) \times g$

ただし、 $0.1 \leq z \leq 3$ 、 $0.7 \leq g \leq 3$ で示される量である。好ましくは $g = 1$ がよい。b値がこの値の範囲外では安定なJEM相が生成しないため発光強度が低下する。

#### 【0023】

d値はOの含有量であり、 $d = z \times h$

ただし、 $0.1 \leq z \leq 3$ 、 $0.7 \leq h \leq 3$ で示される量である。好ましくは $h = 1$ がよい。b値がこの値の範囲外では安定なJEM相が生成しないた

め発光強度が低下する。

【0024】

e 値は N の含有量であり、 $e = (10 - z) \times i$

ただし、 $0.1 \leq z \leq 3$ 、 $0.7 \leq i \leq 1.3$  で示される量である。  
好ましくは  $i = 1$  がよい。b 値がこの値の範囲外では安定な JEM 相が生成しないため発光強度が低下する。

【0025】

以上の組成範囲で高輝度の発光を示す蛍光体が得られるが、特に輝度が高いのは、(1) M が Ce である組成、

(2) M が La と Ce の 2 元素を少なくとも含有する組成であり、中でも La と Ce の含有比 (組成中の原子の数の比) が  $0.01 \leq \text{Ce/La} \leq 10$  である組成、

(3) M が La と Eu の 2 元素を少なくとも含有する組成であり、中でも La と Eu の含有比 (組成中の原子の数の比) が  $0.001 \leq \text{Eu/La} \leq 1$  である組成、

(4) M が La と Tb の 2 元素を少なくとも含有する組成であり、中でも La と Tb の含有比 (組成中の原子の数の比) が  $0.01 \leq \text{Tb/La} \leq 10$  である組成、

(5) M が La、Ce、Tb の 3 元素を少なくとも含有する組成であり、中でも La、Ce、Tb の 3 元素を少なくとも含有し、La、Ce、Tb の含有比 (組成中の原子の数の比) が  $0.01 \leq (\text{Ce} + \text{Tb})/\text{La} \leq 10$  である組成、

、  
の何れかの組成を選択することによって一層発光強度の高い蛍光体とすることができる。

【0026】

本発明の蛍光体は、組成により励起スペクトルと蛍光スペクトルが異なり、これを適宜選択組み合わせることによって、さまざまな発光スペクトルを有してなるものに設定することができる。その態様は、用途に基づいて必要とされるスペクトルに設定すればよい。Ce JEM 相や La JEM 相に Ce を付活したものに

においては、最大発光波長が420 nm以上500 nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が250 nm以上400 nm以下である紫外線で励起されて青色の光を発光する蛍光体を得ることができる。

また、LaJEM相にTbを付活したものにおいては、最大発光波長が480 nm以上560 nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が200 nm以上300 nm以下である紫外線で励起されて緑色の光を発光する蛍光体を得ることができる。

#### 【0027】

本発明では、結晶相としてJEM相の単相から構成されることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、JEM相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、(0014)にも記載したように、JEM相の含有量が少なくとも50質量%以上である。JEM相の含有量の割合は、X線回折測定を行い、それぞれの相の最強ピークの強さの比から求めることができる。

#### 【0028】

本発明の製造方法により得られる酸窒化物蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に有する酸窒化物蛍光体である。

#### 【0029】

##### 【実施例】

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0030】

実施例1；組成式 $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{1.5}\text{N}_{8.7}$ で示される化合物（表3に原料粉末の混合組成、表4にパラメータ、表5に反応後の計算組成を示す）を得べく、平均粒径0.5  $\mu\text{m}$ 、酸素含有量0.93重量%、 $\alpha$ 型含有量92



%の窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と酸化ランタンと酸化セリウムとを、各々48.66重量%、17.06重量%、27.12重量%、7.16重量%となるように秤量し、n-ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。ロータリーエバポレータによりn-ヘキサンを除去し、得られた混合物を、金型を用いて20MPaの圧力を加えて成形し、直径12mm、厚さ5mmの成形体とした。この成形体を窒化ホウ素製のるつぼに入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500℃で1700℃まで昇温し、1700℃で2時間保持して行った。焼成後、得られた焼結体の構成結晶を以下のような手順によって同定した結果、JEM相であると判定された。まず、合成した試料をメノウの乳鉢を用いて粉末に粉碎し、CuのK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートは図1に示すパターンを示した。これを指数付けした結果、下記の表2に示す結果が得られた。表2から求めた格子定数は、(a=9.4304 Å、b=9.7689 Å、c=8.9386 Å)であった。この格子定数と表1に示す原子座標を用いて、リートベルト解析計算ソフト(RIETAN-2000、泉富士夫作、朝倉書店、粉末X線解析の実験)によりX線回折図形シミュレーションを行ったところ、実験で得られたX線回折図と一致した。これらの結果から、実施例1の物質はJEM相であると判定された。すなわち、図1に示すようにJEM相が主成分で、 $\beta$ サイアロンが副生成物である混合物であることが確認された。それぞれの相の最強ピークは83と15であり、これから求めたJEM相の割合は85%であった。この粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、青色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトル(図2)を蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は365nmに励起スペクトルのピークがあり365nmの紫外光励起による発光スペクトルにおいて、447nmの青色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、1787カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例および比

較例内でしか比較できない。

【0031】

【表2】

h	k	l	2θ	d	I
1	1	0	13.052	6.7776	41
1	1	1	16.401	5.4001	29
2	0	0	18.820	4.7113	13
0	0	2	19.854	4.4681	3
0	2	1	20.728	4.2817	4
1	1	2	23.833	3.7304	34
0	2	2	27.040	3.2949	7
2	0	2	27.489	3.2420	37
2	2	1	28.139	3.1686	93
1	2	2	28.679	3.1102	10
1	3	1	30.732	2.9069	100
3	1	1	31.528	2.8353	39
1	1	3	32.815	2.7270	30
2	2	2	33.151	2.7001	40
3	0	2	34.888	2.5695	26
3	2	1	35.415	2.5325	38
1	2	3	36.580	2.4545	44
0	4	0	36.820	2.4390	7
0	4	1	38.218	2.3530	10
2	3	2	39.205	2.2960	10

$a=9.4225\text{\AA}$ 、 $b=9.7561\text{\AA}$ 、 $c=8.9362\text{\AA}$

【0032】

実施例2～12；

表3、表4、表5に示す組成の他は実施例1と同様の手法で酸窒化物粉末を作成したところ、表6の実施例2～12に示すように紫外線で励起される輝度が高い蛍光体を得られた。実施例3 ( $\text{Ce}_1\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{1.5}\text{N}_{8.7}$ ) は、希土類としてCeだけを含むものであり、図3に示すスペクトルを示し、468nmの青色発光する蛍光体を得られた。実施例5 ( $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{1.5}\text{N}_{8.7}$ ) は、Euを発光中心とするものであり、図4に示すスペクトルを示し、510～550nmの緑色発光する蛍光体を得られた。実施例8 ( $\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{1.5}\text{N}_{8.7}$ ) は、Tbを発光中心とするものであり、図5に示すスペクトル

ルを示し、緑色発光する蛍光体を得られた。

【0033】

比較例 13；

表 3 に示す組成の他は実施例 1 と同様の手法で酸窒化物粉末を作成したところ、JEM含有率が高いものが得られたが、比較例 13 に示すように輝度が高い蛍光体は得られなかった。

【0034】

【表 3】

	原料組成(重量%)						
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	AlN	LaN
実施例 1	48.66	27.12	7.16	0	0	17.06	0
2	47.55	0	0	35.79	0	16.67	0
3	47.93	0	35.27	0	0	16.8	0
4	48.38	16.85	17.8	0	0	16.96	0
5	48.58	27.07	0	7.31	0	17.03	0
6	48.19	16.79	0	18.13	0	16.89	0
7	48.36	26.95	0	0	7.73	16.95	0
8	47.65	16.6	0	0	19.04	16.71	0
9	49	15.93	7.21	0	0	17.18	10.68
10	48.92	15.9	0	7.36	0	17.15	10.66
11	48.7	15.83	0	0	7.78	17.07	10.61
12	48.85	15.88	3.6	0	3.9	17.12	10.65
比較例 13	48.85	34.03	0	0	0	17.12	0

【0035】

【表 4】

	パラメータ									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	z
実施例 1	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
2	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
3	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
4	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
5	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
6	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
7	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
8	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1
9	1	5	2	1	9	1	1	1	1	1
10	1	5	2	1	9	1	1	1	1	1
11	1	5	2	1	9	1	1	1	1	1
12	1	5	2	1	9	1	1	1	1	1
比較例 13	1	5	2	1.5	8.67	1	1	1.5	0.96	1

【0036】

【表 5】

	生成物組成(原子%)							
	Si	La	Ce	Eu	Tb	Al	O	N
実施例 1	27.523	4.4037	1.1009	0	0	11.009	8.2569	47.706
2	27.523	0	0	5.5046	0	11.009	8.2569	47.706
3	27.523	0	5.5046	0	0	11.009	8.2569	47.706
4	27.523	2.7523	2.7523	0	0	11.009	8.2569	47.706
5	27.523	4.4037	0	1.1009	0	11.009	8.2569	47.706
6	27.523	2.7523	0	2.7523	0	11.009	8.2569	47.706
7	27.523	4.4037	0	0	1.1009	11.009	8.2569	47.706
8	27.523	2.7523	0	0	2.7523	11.009	8.2569	47.706
9	27.778	4.4444	1.1111	0	0	11.111	5.5556	50
10	27.778	4.4444	0	1.1111	0	11.111	5.5556	50
11	27.778	4.4444	0	0	1.1111	11.111	5.5556	50
12	27.778	4.4444	0.5556	0	0.5556	11.111	5.5556	50
比較例 13	27.523	5.5046	0	0	0	11.009	8.2569	47.706

【0037】

【表 6】

	副生成物	JEM相 の 割合%	発 光		励 起	
			波長	強度	波長	強度
			nm	任意単位	nm	任意単位
実施例 1	$\beta$ -sialon	85	447	1787	365	1788
2	$\beta$ -sialon	79	592	81	472	81
3	$\beta$ -sialon	71	468	822	375	826
4	$\beta$ -sialon	83	445	1521	363	1523
5	$\beta$ -sialon	77	533	189	432	189
6	$\beta$ -sialon	62	514	47	426	47
7	$\beta$ -sialon	70	516	2613	257	1378
8	$\beta$ -sialon	86	510	2936	262	2508
9	$\beta$ -sialon	92	440	1769	350	1750
10	$\beta$ -sialon	88	499	200	360	205
11	$\beta$ -sialon	93	550	3010	254	3025
12	$\beta$ -sialon	90	545	3342	260	3335
比較例 13	$\text{La}_2\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8$	93	蛍光特性なし			

【0038】

## 【発明の効果】

本発明の製造方法により得られるサイアロン蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の材料劣化や、蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において、新規性のある有用な材料を提供した意義は大きいし、産業の発展に大いに寄与することが期待される。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 酸窒化物の（実施例 1）の X 線回折チャート

【図 2】 酸窒化物の（実施例 1）の励起・発光スペクトル

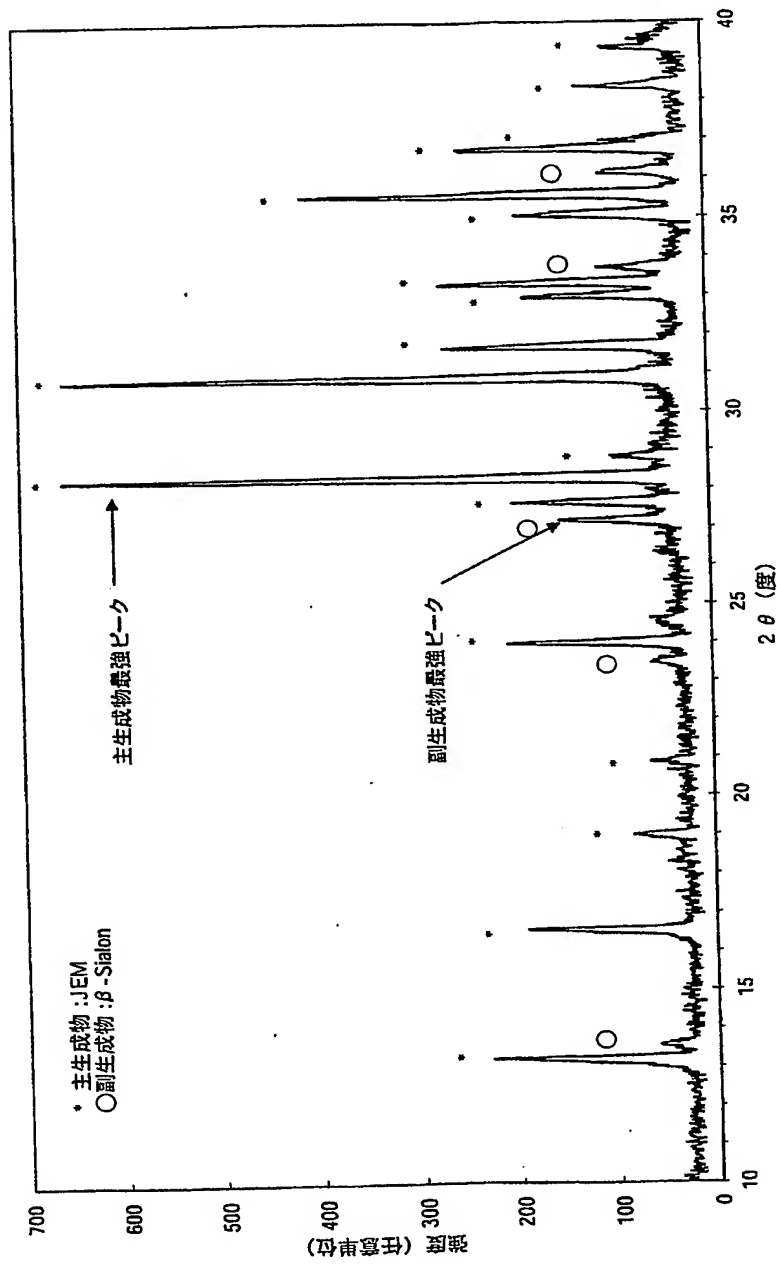
【図 3】 酸窒化物の（実施例 3）の励起・発光スペクトル

【図 4】 酸窒化物の（実施例 5）の励起・発光スペクトル

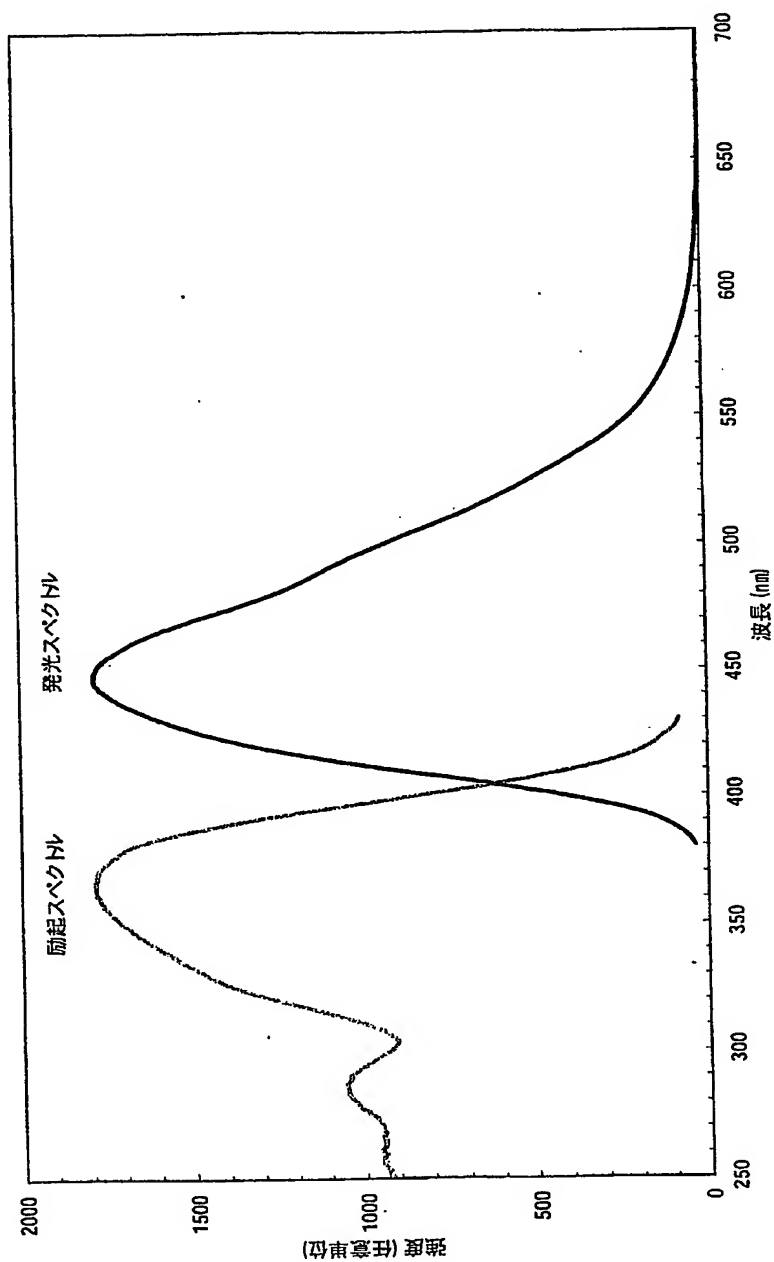
【図 5】 酸窒化物の（実施例 8）の励起・発光スペクトル

【書類名】 図面

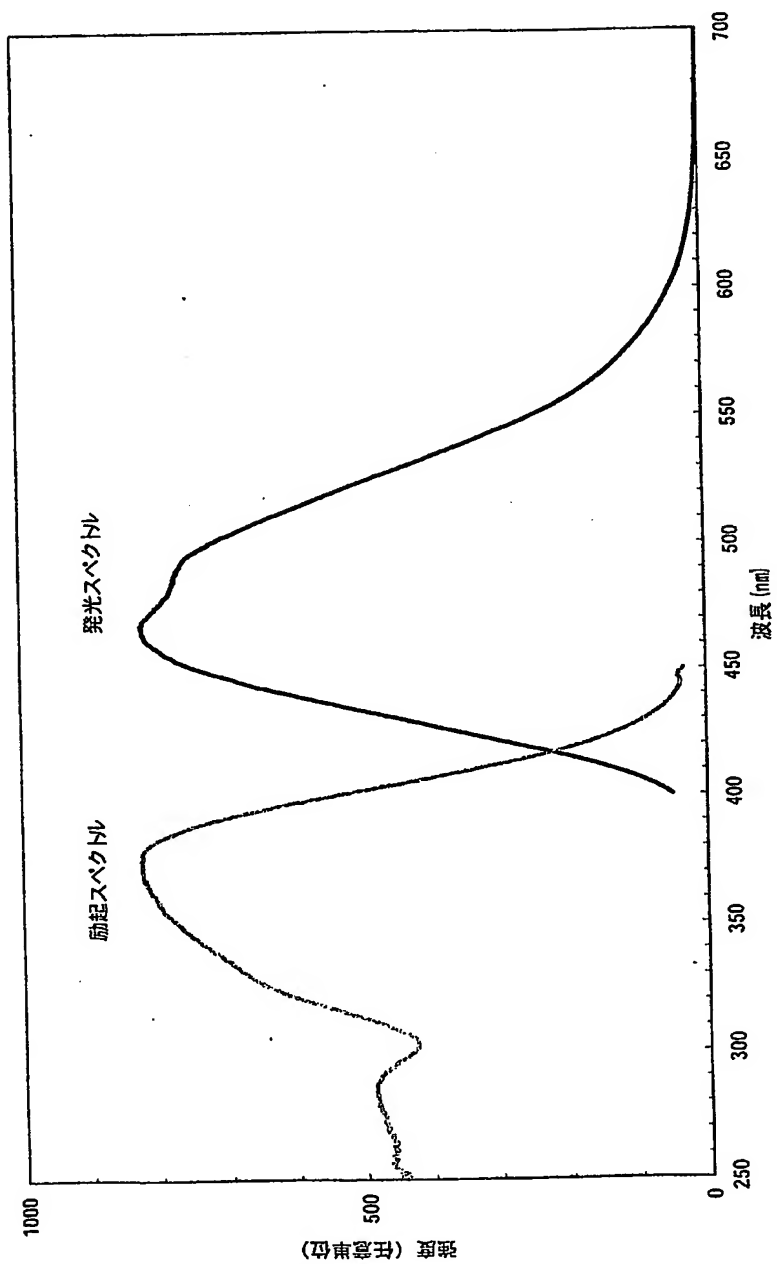
【図 1】



【図 2】

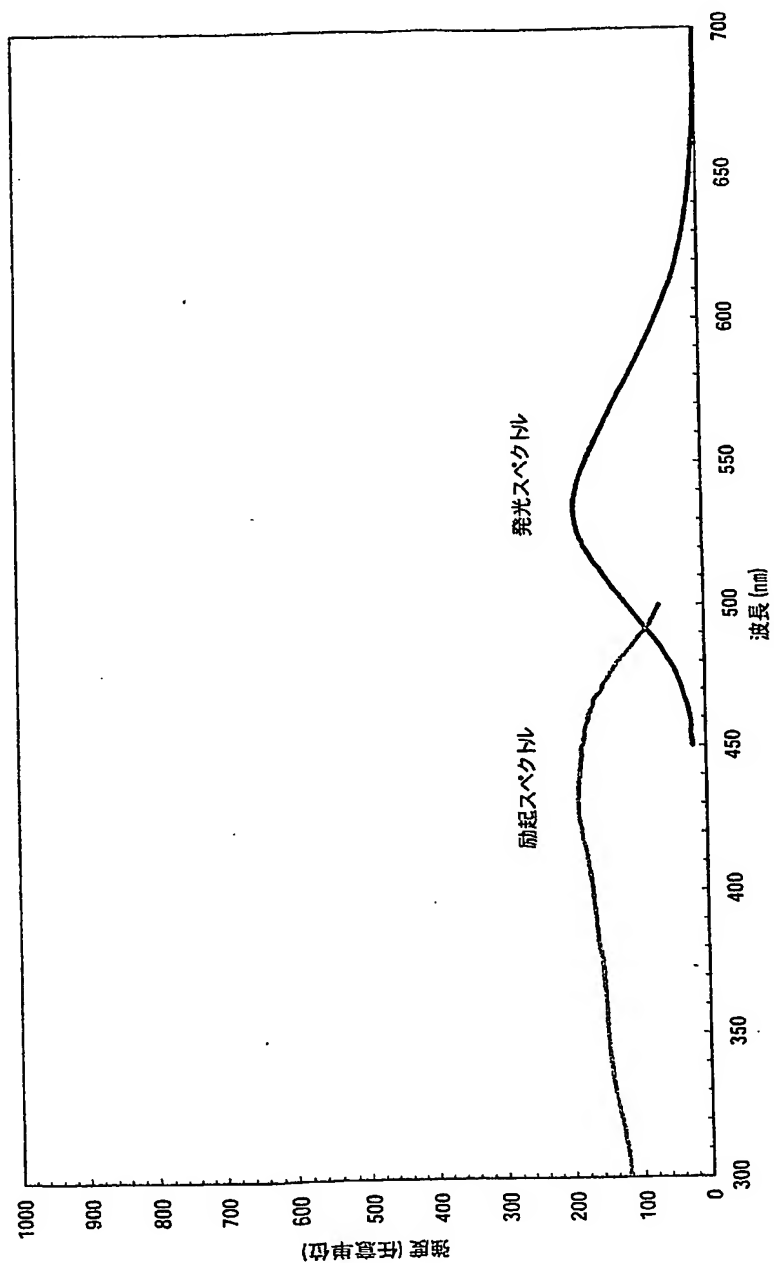


【図 3】

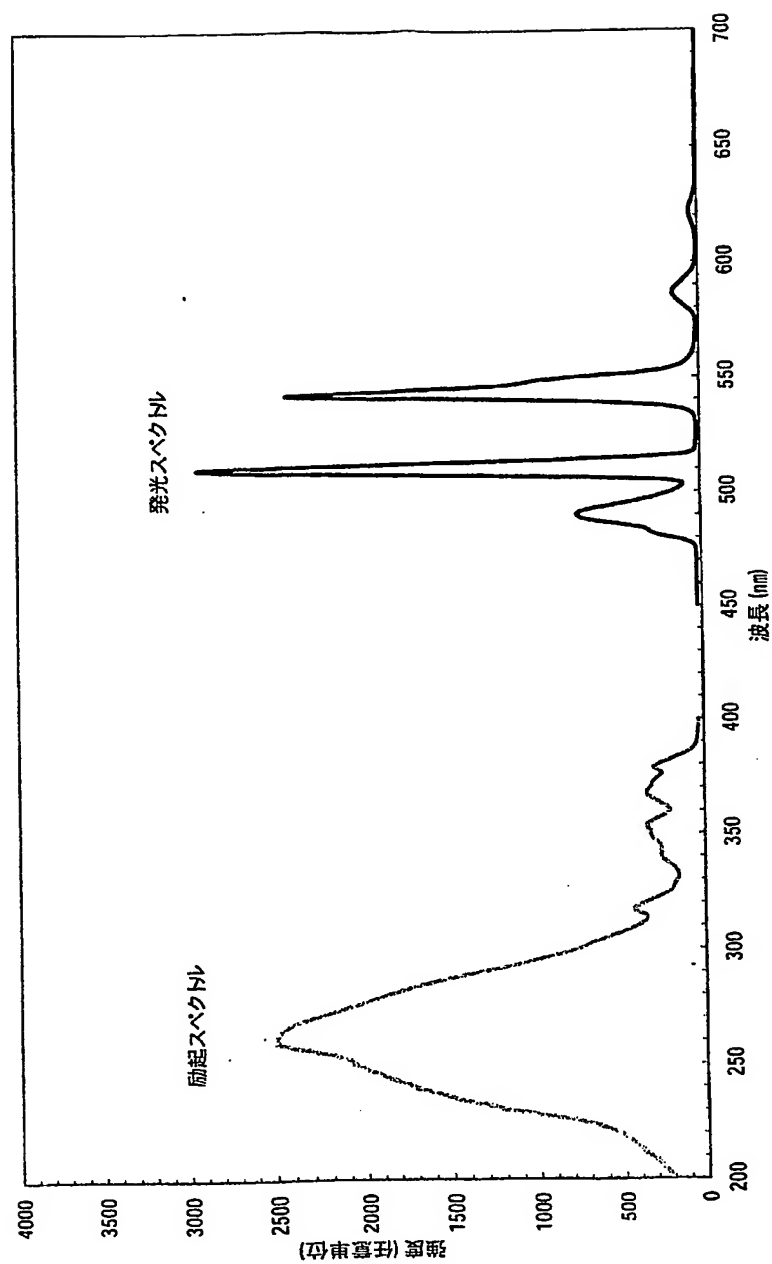




【図 4】



【図5】



## 【書類名】

要約書

## 【要約】

【課題】 本発明の目的は、従来の希土類付活サイアロン蛍光体より高い発光輝度を有する酸窒化物蛍光体を提供することにある。

【解決手段】 酸窒化物蛍光体の材料設計を一般式  $MA1(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$  (ただし、MはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素) で示されるJEM相を主成分として生成せしめることによって解決する。

## 【選択図】

図2

特願 2003-208409

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏名

独立行政法人物質・材料研究機構